



Öppen

Mötesanteckningar

DokumentID 1429898	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (7)
Författare Sofie Tunbrant Lars Birgersson			Datum 2013-10-07	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2014-05-06	

## Referensgruppmöte kopparkorrosion 25 februari 2014

### Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

#### Referensgruppmöte nr 18

Plats: SKB:s kontor, Blekholmstorget  
Datum: 25 februari 2014, klockan 9.00–12  
Närvarande: Christer Bohlin (Östhammars kommun)  
Mats Boman (Uppsala Universitet)  
Marie Bergman (Östhammars kommun)  
Roland Davidsson (SERO)  
Tobias Facchini (Regionförbundet i Kalmar län)  
Rolf Persson (Oskarshamns kommun)

SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson, Christina Lilja och Peter Wikberg. Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare).

#### Innehåll

1	Inledning.....	2
2	Anteckningar från föregående möte .....	2
3	Koppars korrosion i ultrarent vatten .....	2
4	Information om lägesrapport till SSM i december 2013 och planer för framtida försök.....	4
5	Diskussion om referensgruppens fortsättning .....	6
6	Övriga frågor .....	7
7	Avslutning .....	7

#### Bilagor:

A: Koppars korrosion i ultrarent vatten – Mats Boman  
B: Rapportering av SKB:s planer för kopparkorrosion – Christina Lilja

## 1 Inledning

Kjell Andersson öppnade mötet och hälsade alla välkomna till det artonde mötet med referensgruppen för försöken om kopparkorrosion i syrgasfri miljö.

Noterades att MKG har skickat ett öppet brev till Mats Boman (daterat 2014-02-24) – med kopia till bland annat nuvarande och före detta medlemmar i referensgruppen – med anledning av de försök som utförs på Ångströmlaboratoriet vid Uppsala universitet för SKB:s räkning. Konstaterades att ingen hade hunnit läsa brevet och att det därmed inte var meningsfullt att diskutera innehållet. Mats Boman kommer att ta fram och skicka ett svar till MKG med kopia till referensgruppen.

## 2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 3 oktober 2013, på Microbial Analytics Sweden AB, Mölnlycke har skickats ut för synpunkter till referensgruppens medlemmar. Inkomna synpunkter har arbetats in i den slutliga versionen av anteckningarna, som tillsammans med bilagorna skickats till gruppens medlemmar och har lagts ut på SKB:s webbplats.

## 3 Koppars korrosion i ultrarent vatten

Mats Boman gav en lägesrapport från korrosionsförsöken i syrgasfri miljö som genomförs vid Uppsala universitet, se bilaga A.

### *Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten 1(2)*

Mats påpekande att det är ett forskarkollektiv som bedriver och ansvarar för försöken.

### *Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten 2(2)*

Det är närvaro av oxiderad koppar som indikerar korrosion av koppar.

### *Bild – Corrosion of copper in oxygen free water. The experiments at the Ångström laboratory*

Det är viktigt att försöken och analyserna genomförs utan att kopparproverna utsätts för luft, eftersom det är i de yttersta atomlagren som eventuella reaktioner sker.

### *Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten – Korrosionsprodukter*

Bildad vätgas går ut i handskboxen, som därför spolras med kvävgas för att inte bygga upp vätgaskoncentrationen.

### *Bild – Handskboxen*

Försöksuppställningen liknar uppställningen i Studsviksförsöken. I försöken som utförs på Ångströmlaboratoriet var det tidigare möjligt för vätgas att läcka ut i sidled. Detta har nu åtgärdats.

### *Bild – Vattnet: [Cu<sup>n+</sup>] som funktion av tid*

Kopparkoncentrationen verkar stabiliseras på cirka 4 ppb.

### *Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Studsviksrapporten – ICPMS*

Halterna av kisel i vattnet är av samma storleksordning i Studsviksförsöken som i Uppsalaförsöken. Det var betydligt högre halter av koppar i Studsviksförsöken. Det är svårt att förstå var det kommer ifrån. Kanske rester från slipningen? I Studsvik hittade man även palladium i vattnet.

### *Bild – Results solid phase: after 6 months ERDA [H]*

ERDA-analys ger absoluta resultat, men är inte en tillräckligt känslig metod i detta fall. Halten vätgas bör vara högre än 10 ppm för att resultaten ska vara tillförlitliga.

***Bild – Väte i koppar: Smältanalys av Cu***

I de första analyserna var mängden koppar som analyserades för liten, vilket gav en osäkerhet i svaret på  $\pm 2$  ppm. Nya mätningar genomfördes med större mängd koppar. Resultaten från dessa mätningar visar att halten väte i kopparn är låg, 1 ppm eller lägre.

***Bild – XPS efter 6 månader and efter 15 månader***

Analysdjupet är 20 nanometer, vilket motsvarar cirka 100 atomlager.

***Bild – Cu in pure water***

Augerelektron-spektroskopi, sputtrat med argonjoner. Efter 15 månader är ytan ren och utan korrosionsprodukter. Inget bidrag från  $\text{Cu}_2\text{O}$  syns i spektret.

***Bild – Results after 6 months – gas phase (Pressure) 2(3)***

Man kan se en liten tryckökning, cirka 0,1 mbar, efter sex månader. I de försök som genomfördes av Hultquist och i Studsvik noterades en tryckökning på cirka 1 mbar. I Uppsalaförsöket förekom dock läckage i sidled genom membranet. Röd kurva visar tryckökningen utan koppar.

***Bild – Results after 6 months – gas phase. Mass spectrometer***

Gasen utgörs till 99 procent av vätgas.

***Bild – Resultat Studsvik – Gasfas run 2***

Resultaten från Studsvik verkar konstiga. Proportionerna mellan kvävgas och syrgas stämmer inte med luft. Dessutom är den uppmätta vätgashalten högre än vad som finns i luft.

***Bild – Sammanfattning – massbalans***

Det finns mycket vätgas i palladiummembranet, som alltså utgör en stor reservoar. Hur mycket vätgas fanns från början? För att ta reda på detta kan en smältanalys göras. Detta är dock svårt att göra sådana eftersom vätgasen diffunderar ut snabbt.

Mängden vätgas korrelerar inte med mängden oxiderad koppar. Det finns för mycket vätgas i förhållande till mängden korrosionsprodukter. Var kommer vätgasen ifrån? Det kan vara vätgas som frigörs från det rostfria stålet. I så fall kommer 1/3 av gasen kommer från undre burken, 1/3 från övre och 1/3 från mätaren. Bakning av apparaturen vid 450 °C pågår.

***Bild – Sammanfattning - resultat efter 6 och 15 månader – gasfas.***

Roland Davidsson undrade om man kan genomföra försöken utan koppar, för att kalibrera? Mats Boman svarade att detta görs. Experiment utan koppar i vattnet ger ungefär samma mängd vätgas.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Silikater i vattnet inhiberar korrosionen***

Det verkar inte troligt att silikater i vattnet inhiberar korrosionen eftersom kisel på kopparytan inte detekteras med XPS.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Små mängder av antimong inhiberar korrosionen***

Det verkar inte heller troligt att antimong skulle inhibera korrosionen.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Koppar förstörs av elektropolering och värmebehandling***

Det är svårt att få in väte i koppar. Temperaturen måste vara åtminstone 625 °C för att väte ska lösas i metallisk koppar.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Mängden väte i koppar är för hög***

Höga halter väte gör att det bildas porer i kopparn, vilket inte kan observeras i det undersökta provet från 6-månaders försöket.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Kopparsubstraten är texturerade***

Korrosionshastigheten varierar beroende på koppars orientering (texturering). Den koppars som använts i Uppsalaförsöken har en orientering som för med sig hög korrosionshastighet.

***Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten. Behandling av koppar ger släta och spänningsfria substrat***

Ju större topografi (roughness), desto snabbare korrosion.

***Diskussion***

I den skrivelse som MKG skickat till mark- och miljödomstolen menar MKG att den elektrolytpolerade kopparyta som exponerats för syrgasfritt vatten vid försöken i Uppsala innehåller fosfor, troligtvis i form av kopparfosfat, från poleringsprocessen. Vidare framför MKG att det är möjligt att närvaron av fosfater delvis kan förklara varför ytorna har blivit passiverade. Mats Boman informerade om att det inte finns någon fosfor på ytan, vilket framgår av rapporten (SKB R-13-31).

Peter Wikberg frågade vilka stora frågetecken som finns från Uppsalaförsöken. Mats menade att den stora frågan är vad som har uppmätts. Varifrån kommer vätgasen? Den kommer inte från någon korrosionsprocess.

Rolf Persson undrade när resultat kommer från den nya apparatupställningen med tätare lock? Mats informerade om att utrustningen ska bakas i 1–2 veckor, varefter försöket måste pågå under minst en månad. De första resultaten kommer därför i april.

Roland Davidsson frågade om det bara är vätgas som kan passera genom palladiummembranet. Mats förklarade att det endast är vätgas som är tillräckligt litet för att kunna passera genom palladiummembranet. Palladium används därför bland annat för att rena vätgas.

## **4 Information om lägesrapport till SSM i december 2013 och planer för framtida försök**

Christina Lilja informerade om SKB:s arbete med kopparkorrosion, se bilaga B.

***Bild – Lägesrapporten: Försöken vid UU***

Rapporten SKB R-13-31 innehåller resultat från försöken på Ångströmlaboratoriet till och med juni 2013.

***Bild – Lägesrapporten: Försöken vid Micans (I)***

Gummikorkarna kan läcka vätgas, varje kork är individuell. Utplaningen i tryck kan alltså bero på utdiffusion av vätgas genom gummikorkarna. Det går alltså inte att säga om ett jämviktstryck ställer in sig. Trycket är dock högre än det jämviktstryck på 1 mbar som Hultquist presenterat, vilket gör att den slutsatsen inte stämmer med de här resultaten.

***Bild – Slutsatser i lägesrapporten***

Johannes Johansson informerade om att SKB i SR-Site redovisat ”what-if” beräkningar utgående från ett jämviktstryck på 1 mbar (i enlighet med Hultquists resultat) samt med antagandet att reaktionen kan pågå hur länge som helst och att kinetiken begränsas av borttransporten av vätgas. Dessa beräkningar ger ett korrosionsdjup på några mikrometer under 1 miljon år, vilket är försumbart jämfört med till exempel korrosionen till följd av kvarvarande syrgas (se vidare SKB TR-10-66).

Christina Lilja påpekade att eftersom försöken vid Micans visat på högre tryck än 1 mbar går det inte längre att göra antagandet att detta skulle vara ett jämviktstryck. Därför har SKB istället gjort en annan typ av ”what-if” beräkning i den lägesrapport som lämnades till SSM i december. Där har man istället konstaterat att kinetiken för vätgasutvecklingen i försöken vid Micans, KTH (Hultquist) och Studsvik

är mycket likartad (3-12 nm per år) och gjort en direkt extrapolation av vätgasutvecklingen under antagandet att processen aldrig avstannar. Dessa beräkningar ger ett korrosionsdjup på cirka 1 cm på en miljon år.

Christina Lilja informerade om att SSM kommer att kungöra ansökan då inlämnat material är tillräckligt. Detta kommer tidigast att ske efter sommaren.

Roland Davidsson undrade om SKB har något alternativt material för kapseln, om koppar inte skulle fungera. Allan Hedin informerade om att SKB utvärderat andra material, men inte utrett dessa till den höga kunskapsnivå som man har gjort för koppar. I andra länder har man tittat på andra material, till exempel stålkapslar för förvaring i Yucca Mountain, men där råder andra förutsättningar än vad vi har i Sverige.

#### ***Bild – Fortsatta experiment hos Micans***

Allan Hedin påpekade att detta är en första försöksserie. Baserat på resultaten från dessa försök kan man se vad som är intressant att gå vidare med. Allan förtydligade att med UU i högra kolumnen menas att ytbehandling görs på UU (Ångströmlaboratoriet, Uppsala), medan själva försöket genomförs hos Micans. Försöksserien är upplagd så att det ska vara möjligt att sortera ut hur mycket av resultaten som har med kopparn att göra, respektive hur mycket som har med ytbehandlingen att göra.

Marie Berggren undrade om den försöksserie som planeras har initierats på grund av frågor från SSM. Allan svarade den planerade försöksserien är SKB:s initiativ. SSM ställer inte den typen av detaljerade frågor.

Det som inte har inkluderats i de nu planerade försöken är påverkan av ämnen som finns i vattnet; pH, klorider med mera. Detta kan studeras i ett senare skede. Försöken på Ångströmlaboratoriet pågår parallellt med försöken på Micans. Micans-försöken pågår i cirka tre månader och de första resultaten kan komma efter en månad, men ytterligare tid behövs innan det går att dra några slutsatser.

Peter Wikberg konstaterade att de processer som studeras inte har någon påverkan på den långsiktiga säkerheten för Kärnbränsleförvaret. Det är ändå viktigt att få svar på den övergripande frågan om koppar korroderar i vatten fritt från syrgas.

#### ***Bild – Fortsatta planer vår 2014, summering***

Johannes Johansson upplyste om att de kvantkemiska studier som utförs av två grupper på KTH kommer att fortsätta. Tidigare beräkningar har framför allt syftat till att förbättra förståelsen för vad som sker i gränssnittet mellan koppar och vatten. De fortsatta studierna kommer mer att belysa gränssnittet mellan kopparoxid och vatten. Detta eftersom koppar och andra metaller alltid har ett tunt oxidskikt på ytan. Även defekter och lösningsmedelseffekter kommer att beaktas. Dessa studier syftar till att bättre förstå om en ytprocess kan generera vätgas i de mängder som observerats i olika försök.

Roland Davidsson påpekade att det finns metan i underjorden. Johannes konstaterade reaktion mellan vatten och metan på koppar kräver temperaturer på flera hundra grader och påpekade att då det inte funnits metan i något av de experiment där det bildats vätgas så kan detta inte vara förklaringen till vätgasutvecklingen.

Christer Bohlin informerade om att han letade fram gamla kopparplåtar i samband med arbeten om åskforskning under 1970-talet. Resultaten från undersökningar av dessa kopparplåtar har avrapporterats via KTH. Christer har tillgång till kopparplåtar som har legat nedgrävda i cirka 100 år på olika djup (cirka två meter) och i olika typer av marker.

Johannes framförde att han har tillgång till artikeln från KTH och kan skicka den till Christer (vilket gjordes direkt efter mötet). Den handlar om gropfrätning och lokalkorrosion och har bäring på annat

än interaktionen koppar-vatten. Christina Lilja påpekade att kopparplåtarna har legat i helt annan miljö, nämligen jord. Det går inte att dra några slutsatser från dessa studier med tanke på den miljö som gäller för slutförvaret för använt kärnbränsle.

## 5 Diskussion om referensgruppens fortsättning

Peter Wikberg påminde om att bakgrunden till bildandet av referensgruppen var det seminarium som Kärnavfallsrådet arrangerade år 2009. Där drogs slutsatsen att det finns återstående frågor som behöver klargöras ytterligare och frågan ställdes om vad SKB tänker göra? SKB insåg att det enda sättet att bli trodd var att ge god insyn i försök med kopparkorrosion och att öppet presentera och diskutera resultat. Målgrupper var Östhammars och Oskarshamns kommuner, länsstyrelserna och regionförbunden i Oskarshamn och Uppsala län, SSM, Kärnavfallsrådet samt miljö- och intresseorganisationer. Först tackade Kärnavfallsrådet ja till att delta, men när SSM tackade nej (med hänvisning till att de får den information de behöver på annat sätt), tackade även Kärnavfallsrådet nej. MKG har gått ur med hänvisning till sin roll i prövningsprocessen. Nyligen har även KTH-experterna gått ur gruppen. De som gått ur, har alla haft sin motivering. Nu har gruppen arbetat i fyra år. Det gick trögt i början, men det har kommit flera intressanta resultat på senaste tiden. SKB är nöjd med arbetet som har varit, men ser inte längre behov av en referensgrupp.

Roland Davidsson påpekade att det som återstår är Leygrafs försök med joniserande strålning. Peter informerade om att detta arbete fortfarande pågår. Det är ett doktorandarbete inom ramen för SKB:s Fud-program.

Rolf Persson framförde att det ursprungliga syftet med referensgruppen inte går att upprätthålla längre, men det är mycket värdefullt att få fortsatt information om pågående arbeten och resultat på annat sätt än genom rapporter. Marie Berggren menade att det mest givande med referensgruppen har varit den "smältdegel" som sammansättningen utgjort och de intressanta diskussioner det medfört. När nu flera av medlemmarna inte längre är med i gruppen, går det ursprungliga syftet inte att uppfylla. Marie instämde i att det är önskvärt att få fortsatt information. Det är nödvändigt för att kommunens företrädare ska kunna förklara och svara på frågor från medborgarna. Även Christer Bohlin betonade att det har varit viktigt att få höra bakgrundsdiskussionerna avseende kopparkorrosion, för att kunna möta allmänhetens frågor.

Peter frågade om det är dags att upplösa referensgruppen och bedriva fortsatta kontakter i andra forum? Marie framförde att det vore intressant med någon typ av forskarforum och inte bara diskutera kopparkorrosion. Peter förklarade att SKB vill driva kopparkorrosionsfrågor för sig, men att det även kan bli aktuellt med någon form av Fud-seminarier. Kjell Andersson menade att det inte endast var av vetenskapliga skäl som referensgruppen bildades, utan i första hand skulle den ge allmänhetens representanter insyn i den polariserade diskussionen om kopparkorrosion.

Rolf konstaterade att frågan om korrosion av koppar i syrgasfritt vatten har överskuggat andra korrosionsprocesser. Johannes Johansson noterade att det bör vara enklare för SSM att ställa frågor om andra, välkända, korrosionsprocesser.

Kjell undrade hur kontakterna mellan SSM och kommunerna fungerar. Marie framförde att det förekommer både formella och informella kontakter. SSM försöker vara synlig och besöker kommunen för att klargöra frågeställningar.

### **Mötet beslutade att upplösa referensgruppen.**

Marie påtalade, att eftersom SKB bjöd in till deltagande i referensgruppen via ett formellt brev, behövs även en formell avslutning via brev. Marie framförde dessutom att det vore värdefullt om SKB kunde ha ett informationsmöte innan man lämnar sin lägesrapport avseende kopparkorrosion till SSM

i sommar. Allan framförde att SKB ska se om det är möjligt. Om mötet blir innan lägesrapporten lämnas in, kommer det troligen inte att finnas några slutsatser, utan bara resultat. Marie avslutade diskussionen med att konstatera att det var ett bra initiativ av SKB att bilda en med referensgrupp i en kontroversiell fråga.

## 6 Övriga frågor

Kjell Andersson informerade om att hans artikel om referensgruppens arbete är antagen för publicering:

Andersson K., 2013. Copper Corrosion in Nuclear Waste Disposal: A Swedish Case Study on Stakeholder Insight. Bulletin of Science, Technology and Society, 33, 85-95. Ett abstract är tillgängligt via <http://bst.sagepub.com/content/33/3-4/85.abstract>

## 7 Avslutning

Peter Wikberg tackade alla för deras medverkan, både i referensgruppens arbete som helhet och i dagens möte. Mötet avslutades och därmed är referensgruppen för kopparkorrosion i syrgasfritt vatten upplöst.